

Rauch- und wasserdampfdurchlässige Nahrungsmittelhülle mit aromatisierter Innenfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft eine rauch- und wasserdampfdurchlässige Nahrungsmittelhülle auf Basis von aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid.

5 Bei der industriellen und handwerklichen Herstellung von kalt, warm oder heiß geräucherten Roh-, Brüh- und Kochwürsten sowie Schmelz- und Frischkäsen haben sich Cellulosehüllen, Cellulosefaserhüllen und Collagenhüllen sowie ein- oder mehrschichtige, wasserdampfdurchlässige Kunststoffhüllen auf Basis von Polyamid und in Verbindung mit anderen Kunststoffen bewährt.

10 Insbesondere bei Rohwürsten ist man auf die Verwendung von wasserdampfdurchlässigen Hüllen angewiesen, um bei der Reifung zur Absenkung des Gehaltes an freiem Wasser in der Wurstmasse einen Abtrocknungsprozeß zu ermöglichen. Der Wasserverlust kann 0,5% bis 50 %, bezogen auf das Anfangsgewicht der Wurst, betragen. Bei der Salamireifung ist beispielsweise ein Gewichtsverlust von etwa 23 bis 26 % nach 10 Reifetagen üblich, was hochpermeable Hüllen voraussetzt. Weiterhin lassen herkömmliche Kunststoffhüllen keinen Kaltrauch (dieser hat eine Temperatur von etwa 20 bis 35 °C) und nur geringe Mengen Heißrauch (ca. 70 bis 80 °C) durch. Die Kalträucherung ist bei 15 Rohwurstsorten jedoch ein Standardverfahren. Der Räucherungsprozeß kann sich je nach Verfahren von 20 min bis zu mehreren Tagen hinziehen.

20

Beim Räuchern wird entweder der innerhalb einer geschlossenen Kammer (Rauchkammer) erzeugte oder in diese Kammer eingeleitete Rauch zu der hängenden Wurst bzw. zirkulierend über das Räuchergut gebracht. Alternativ dazu kann eine Flüssigrauchlösung innerhalb der Kammer vernebelt werden.

Um ein gleichmäßig gutes Räucherergebnis zu erreichen, müssen die Würste aufgehängt werden, damit sie von allen Seiten dem Rauch zugänglich sind. Um

- 2 -

eine gleichmäßige Rauchfarbe und Raucharoma zu erhalten, dürfen sich die Würste nicht berühren und können auch nicht liegend geräuchert werden. Typisch dabei ist, daß Würste bzw. Wurstketten auf sogenannten Rauchstöcken hängend in fahrbaren Gestellen in die Räucherkammern verbracht werden. Die
5 Wurst hängt dabei an einer eigens im Verschlußclip angebrachten Halteschlaufe.

Das Aufhängen auf die Rauchstöcke erfolgt von Hand oder maschinell. Die Rauchstöcke selbst können nur manuell in den Rauchwagen eingehängt werden. Nach dem Räucherprozeß wird die Wurst von anhaftenden Rußpartikeln gereinigt
10 und getrocknet. Durch hohen Trocknungsschrumpf kann jedoch Öl am Clip austreten, so daß die Wurst mit einem Fettfilm überzogen ist. Dies wird von der fleischverarbeitenden Industrie seit langem als Nachteil und hygienisches Risiko betrachtet.

15 Nach der Trocknungsphase werden die Rauchstöcke aus dem Rauchwagen genommen, und die Wurst wird von den Rauchstöcken abgestreift. Die Wurstketten werden zu einzelnen Würsten zerschnitten und danach verpackt, wobei die Hängeschlaufe vor der Verpackung entfernt werden muß.

20 Das Räuchern ist allgemein sehr arbeitsintensiv und verteuert die Herstellungs-kosten. Der Betrieb von Räucherkammern unterliegt der gesetzlichen Aufsicht mit Schwerpunkt auf Emmisionsschutz sowie Brandschutz. Räucherkammern und die zum Räuchern verwendeten Werkzeuge (Rauchwagen und Rauchstöcke) müssen unter Einsatz von chemischen Reinigungsmitteln regelmäßig unter
25 hohem Arbeitsaufwand und hohem Personaleinsatz gereinigt und instand gehalten werden. Alternativen zur Vereinfachung des Räucherprozesses unter Verzicht auf Räucherkammern werden immer noch gesucht.

30 Zum Übertrag von Rauchgeschmack und -geruch auf Wurstwaren gibt es neben den Verfahren der traditionellen Räucherung und der Räucherung mit Hilfe von Flüssigrauch die Möglichkeit, Wursthüllen direkt mit Flüssigrauch zu imprägnieren. Im Stand der Technik sind alternativ rauch- und wasserdampfdurchlässige

Polymerhüllen beschrieben, die räucherbar sind, oder rauch- und wasser-dampfundurchlässige Polymerhüllen, die mit Flüssigrauch imprägniert werden können.

- 5 Hüllen für ungeräucherte Wurstwaren werden heute in großem Umfang aus thermoplastischen Kunststoffen hergestellt. Übliche Kunststoffe sind Polyamide, Polyester und Vinylchlorid-Copolymere. Die Hüllen können ein- oder mehrschichtig hergestellt werden. In den mehrschichtigen Hüllen sind häufig noch Schichten aus Polyolefin vorhanden. Der entscheidende Vorteil dieser Hüllen liegt
10 in der technisch relativ einfachen und kostengünstigen Herstellung. Hüllen aus thermoplastischem Kunststoff haben in der Regel eine Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) von etwa 3 bis 20 g/m² · d. Wurstwaren in einer solchen Hülle verlieren bei der Lagerung deutlich weniger an Gewicht. Derartige Hüllen, etwa aus Polyamid, sind in der Regel nicht rauchdurchlässig und können daher nicht
15 für die Herstellung von Wurstsorten eingesetzt werden, die geräuchert werden.

Es ist weiterhin bekannt, schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen, speziell Wursthüllen, auf der Außen- oder Innenseite mit Flüssigrauch zu beschichten bzw. zu imprägnieren. Beschichtungen auf der Außenseite lassen sich verfahrenstechnisch einfacher durchführen. Die Bestandteile des Flüssigrauchs müssen dann jedoch durch die Hülle hindurchwandern, um dem Brät die typische Farbe, das Aroma und den Geschmack von Geräuchertem zu verleihen. Vielfach beschrieben sind von außen mit Flüssigrauch imprägnierte Cellulosehüllen. Hüllen aus anderem Material sind dafür häufig nicht durchlässig genug. Das gilt für einschichtige, ganz besonders aber für mehrschichtige Kunststoffhüllen. Diese können allenfalls auf der Innenseite mit Flüssigrauch behandelt werden, was jedoch regelmäßig daran scheitert, daß der Flüssigrauch nicht ausreichend haftet und zu Tropfen zusammenläuft, bevor er angetrocknet ist. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist in der DE-A 196 08 001 beschrieben. Er besteht darin, den
25 Flüssigrauch auf eine entsprechend zugeschnittene Flachfolie aufzubringen, die dann so zu einem Schlauch geformt wird, daß die mit Flüssigrauch beschichtete Seite nach innen weist. Anschließend wird der Schlauch durch Heißsiegeln
30 dauerhaft geschlossen, wodurch er eine Längsnahrt erhält. Das Aufbringen des

Flüssigrauchs und das Herstellen des Schlauchs erfolgen praktisch unmittelbar vor dem Befüllen mit Wurstbrät. Ein Raffen des gesiegelten Schlauchs entfällt damit. Das Verfahren erfordert jedoch technisch aufwendige und entsprechend teure Vorrichtungen.

5

In der WO 97/36798 ist eine heißschrumpfende, flächige oder schlauchförmige Nahrungsmittelhülle beschrieben, die innen eine Schicht aus einem Copolymer und einem Lebensmittelzusatzstoff enthält. Das Copolymer enthält praktisch wasserunlösliche und hygrokopische Segmente. Als Lebensmittelzusatzstoff ist auch Flüssigrauch offenbart, der von der Hülle auf deren Inhalt übertragen wird. Als Problem hat sich jedoch erwiesen, daß die Innenseiten miteinander verkleben. Das ist besonders dann der Fall, wenn die Hülle in aufgerollter oder aufgestockter Form für längere Zeit gelagert wird.

10

Eine ganz ähnliche Schrumpffolie ist auch in der WO 98/31731 offenbart. Hier besteht die Innenbeschichtung aus einem Gemisch mit (i) einem Additiv, bei dem es sich um einen Aromastoff, einen Geruchsstoff, einen Farbstoff, ein antimikrobielles Mittel, einen Chelatbildner und/oder ein geruchsabsorbierendes Mittel handelt, (ii) einem Polysaccharid oder Protein als Bindemittel und (iii) einem Vernetzer, der mindestens zwei Carbonylgruppen aufweist. Das Additiv kann u.a. Flüssigrauch sein. Innenbeschichtete Schlauchfolien werden dabei aus den entsprechenden Flachfolien hergestellt. Die Beschichtung selbst erfolgt mit einer Walze. Dabei werden die Ränder nicht beschichtet. Die Flachfolie wird dann zu einem Schlauch geformt und die übereinander gelegten Ränder der Folie durch Heißsiegeln fest verbunden. Die so erhaltene Hülle wird gerafft und an einem Ende mit einem Clip verschlossen. Anschließend wird die Hülle mit einem Fleischprodukt gefüllt und erhitzt. Dabei wird das in der Innenschicht der Hülle vorhandene Additiv auf das Fleischprodukt übertragen. Allerdings verkleben die Innenseiten der Hülle nach dem Raffen häufig miteinander, so daß beim Entraffen die Innenschicht beschädigt wird.

In der JP-A 139401/2000 ist eine Folie beschrieben, mit der sich eine Nahrungsmittelfarbe auf Wurstbrät, Schinken oder ähnliche Lebensmittel übertragen läßt.

- 5 -

Erreicht wird das mit einer Beschichtung, die neben dem Lebensmittelfarbstoff noch einen eßbaren Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Propylenglykol enthält.

- 5 In der EP-A 139 888 ist ein Verfahren zum Räuchern von Lebensmitteln in einer Hülle aus aliphatischem Polyamid offenbart. Das Polyamid nimmt mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% an Wasser auf. Geräuchert wird daher in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf, was eine klimageregelte Räucherkammer erfordert.
- 10 Gegenstand der DE-A 198 46 305 ist eine Barriehülle aus einem Kunststoffmaterial, die auf der Innenseite eine Lage aus einem saugfähigen Material (Gewebe, Gewirke oder Gestricke) aufweist, das mit Farb- oder Aromastoffen getränkt ist. Beim Kochen oder Brühen werden die Farb- oder Aromastoffe auf
- 15 das von der Hülle umschlossene Lebensmittel übertragen. Die Verbindung der Innenlage mit der benachbarten Lage der Hülle erfolgt allgemein durch einen Kleber. Die Barriehülle selbst besteht beispielsweise aus Polyamid- und Polyethylenenschichten. Schlauchförmige Hüllen werden allgemein aus entsprechenden Flachfolien durch Heißsiegeln oder Kleben hergestellt. Im Bereich der Siegelnah
- 20 wird der Farb- oder Aromastoff oftmals ungleichmäßig übertragen. Auch zeigen gesiegelte oder geklebte Hüllen häufig einen ungleichmäßigen Schrumpf. Dann zeigt sich nach dem Brühen oder Kochen der Wurst in den Nahtbereichen ein unerwünschter Geleeabsatz zwischen Hülle und Wurstbrät.
- 25 Eine auf der Innenseite mit einer Mischung aus Flüssigrauch und einem Bräunungsmittel imprägnierte mehrschichtige Kunststoffhülle ist in der DE-A 101 24 581 beschrieben. Sie umfaßt jeweils eine Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid auf der Innen- und Außenseite sowie eine zentrale wasserdampfsperrende, gegebenenfalls auch sauerstoffsperrende Schicht. Diese
- 30 mittlere Barriereschicht besteht beispielsweise aus Polyethylen oder Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer. Die Flüssigrauchmischung soll mindestens 5 Tage lang auf die Innenseite einwirken, bevor die Hülle gewässert und gefüllt wird.

- 6 -

Alle bekannten Hüllen mit einer Innenlage oder Innenbeschichtung, die einen übertragbaren Nahrungsmittelzusatzstoff enthält, haben den Nachteil, daß sich die Haftung der Schicht nicht in der gewünschten Weise einstellen läßt. Die Folge einer zu geringen Haftung ist, daß die Wurst zur Geleebildung neigt und daß die

5 Beschichtung beim Konfektionieren (bei Schlauchfolien üblicherweise durch Raffen und/oder Wenden) Risse zeigt oder gar abplatzt. Die Hülle ist dann nicht mehr verwendbar. Bei einer zu starken Haftung werden Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe nicht in ausreichendem Maße auf das Lebensmittel übertragen.

10

Eine räucherbare Folie zur Verpackung von Lebensmitteln ist in der EP-A 217 069 beschrieben. Sie umfaßt mindestens eine Schicht, die aus einem Gemisch von Polyamid, einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und Polyolefin besteht, wobei die Bestandteile der Schicht in einem bestimmten Gewichtsverhältnis stehen. Die Schicht hat eine Wasserdampfdurchlässigkeit von weniger als $40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchte von 90 %. Unter üblichen Bedingungen ist damit kein zufriedenstellender Rauchdurchgang zu erwarten.

15

20 Eine wasserdampf- und rauchdurchlässige Nahrungsmittelhülle auf Basis von Polyamid ist auch in der WO 02/078455 offenbart. Die Hülle besteht aus einer Matrix aus aliphatischem Polyamid oder aliphatischem Copolyamid und einer dispersen Phase aus einer nieder- oder hochmolekularen hydrophilen Komponente, wie Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid.

25

Es bestand daher die Aufgabe, eine fülfertig geraffte Nahrungsmittelhülle aus einem thermoplastischen Gemisch vorzulegen, bei der die zum Räuchern vorgesehenen Würste oder Wurstketten nicht mehr in einer Räucherkammer aufgehängt werden müssen und bei der sich während der Reifephase kein Öl- oder Fettaustritt zeigt. Dabei sollen die Vorteile von rauch- und wasserdampf-durchlässigen sowie -undurchlässigen Polymerhüllen kombiniert werden und somit für die Herstellung von Roh-, Brüh- und Kochwürsten geeignet sein.

30

- 7 -

Gelöst wurde diese Aufgabe durch eine rauch- und wasserdampfdurchlässige Nahrungsmittelhülle aus einem Gemisch auf Basis von Polyamid oder Copolyamid, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie auf der dem Nahrungsmittel zugewandten Seite mit Flüssigrauch imprägniert ist. Die Hülle ist bevorzugt eine schlauchförmige Hülle, besonders bevorzugt eine nahtlose schlauchförmige Hülle.

- 5 Die Hülle (vor der Imprägnierung mit dem Flüssigrauch) besteht aus einem Gemisch, das a) mindestens ein aliphatisches Polyamid und/oder aliphatisches Copolyamid (nachfolgend bezeichnet als aliphatisches (Co)Polyamid) sowie b) mindestens ein thermoplastifizierbares, anderes Polymer oder Copolymer umfaßt. Geeignete Polyamide bzw. Copolyamide sind Polycaprolactam (PA 6), Polyhexamethylenadipamid (PA 6,6), Polyblend oder statistisches Copolyamid aus PA 6 und PA 66 (PA 6/6,6), PA 11, PA 12, Polytetramethylenadipamid (PA 4,6), PA 15 6,10, Copolyamide aus ϵ -Caprolactam und ω -Laurinlactam (PA 6,12), Copolyamide aus PA 6 und PA 12 (PA 6/12). Das (Co)Polyamid bildet eine zusammenhängende (kohärente) Phase, d.h. eine Matrix. Die thermoplastifizierbaren weiteren (Co)Polymere bilden dann die disperse Phase.
- 20 Von den Polyamiden und Copolyamiden sind diejenigen besonders geeignet, die mindestens 3 %, bevorzugt mindestens 5 % ihres Gewichts an Wasser aufnehmen können. Der Anteil der Komponente a) beträgt allgemein 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.
- 25 Das thermoplastifizierbare weitere Polymer oder Copolymer ist bevorzugt ein heterofunktionelles Polyamid, insbesondere ein Polyetheramid, Polyesteramid, Polyetheresteramid oder Polyamidurethan. Die heterofunktionellen Polyamide sind allgemein Blockcopolyamide, die neben (Co-)Polyamidblöcken noch 30 Polyetherblöcke, Polyesterblöcke und/oder Polyurethanblöcke aufweisen. Das weitere (Co-)Polymer kann weiterhin ein α -Olefin/Vinylacetat-Copolymer (das α -Olefin ist bevorzugt Ethylen, Propylen oder 1-Butylen; ein besonders bevorzugtes

Copolymer ist ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer), ein partiell oder vollständig verseiftes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (d.h. es kann auch ein Ethylen/Vinyl-alkohol-Copolymer mit einem entsprechenden Verseifungsgrad sein), ein partiell oder vollständig verseiftes Polyvinylacetat, ein Polyesterurethan, ein Polyetherurethan, ein Polyester-ether-urethan, ein Polyalkylenglykol (insbesondere ein Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder ein Copolymer mit Polyethylen- und/oder Polypropylen-Einheiten und Einheiten von anderen Monomeren), ein Polyvinylpyrrolidon oder ein Copolymer mit Vinylpyrrolidon-Einheiten und Einheiten von anderen α,β -olefinisch ungesättigten Monomeren, ein (Co)Polymer mit N-Vinyl-alkylamid-Einheiten (beispielsweise Poly(N-vinyl-formamid) oder Poly(N-vinyl-acetamid)) oder ein (Co)Polymer mit Einheiten von α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder α,β -ungesättigten Carbonsäureamiden, insbesondere mit Einheiten von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylamid, sein.

15

Die Komponente b) ist besonders bevorzugt ein wasserlösliches, organisches Polymer, das unter der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf quillt. Als „wasserlöslich“ werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Polymere bezeichnet, deren Löslichkeit in Wasser von 80 °C mindestens 20 g/l beträgt. Polyvinylalkohol (PVAL) zählt zu diesen wasserlöslichen Polymeren. Besonders bevorzugt davon ist wiederum ein PVAL mit einem Molekulargewicht Mw von 10.000 bis 50.000 und einem Verseifungsgrad von 75 bis 98 %.

20

Der Anteil der Komponente b) beträgt allgemein 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

25

Das Gemisch kann darüber hinaus weitere organische oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete anorganische Füllstoffe sind beispielsweise Quarzpulver, Titandioxid, Talkum, Glimmer und andere Alumosilikate, Glasstapelfasern und andere Mineralfasern oder Mikroglaskugeln. Bevorzugte organische Füllstoffe sind Polysaccharide, insbesondere Stärke, Cellulose (insbesondere in

30

- 9 -

Form von Cellulosepulver oder -kurzfasern), Exo-Polysaccharide (insbesondere Carageenan, Locust bean gum oder Guar gum) und Polysaccharid-Derivate (wie vernetzte Stärke, Stärkeester, Cellulose-ester oder -ether oder Carboxyalkylcelluloseether). Der Anteil des Füllstoffs beträgt allgemein nicht mehr als 40
5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

Schließlich kann das Gemisch noch übliche Additive, wie Farbstoffe oder Farbpigmente enthalten.

10

In einer besonderen Ausführungsform ist die Hülle mehrschichtig. Die innere, d.h. die Schicht, die mit dem Lebensmittel in Kontakt tritt, hat dabei die beschriebene Zusammensetzung. Die weiteren Schichten bestehen bevorzugt aus - in der Regel aliphatischen - Polyamiden (z.B. PA 6), gegebenenfalls abgemischt mit weiteren, entsprechend wasserdampfdurchlässigen Polymeren.
15

Die aus dem thermoplastischen Gemisch hergestellte Nahrungsmittelhülle kann eine Flach- oder Schlauchfolie sein. Sie ist allgemein einschichtig. Schlauchfolien, insbesondere nahtlose Schlauchfolien, sind dabei bevorzugt.

20

Die Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) - bestimmt gemäß DIN 53 122 - der erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen Hülle beträgt allgemein mindestens 30 g/m²·d, bevorzugt 60 bis 500 g/m²·d, besonders bevorzugt 80 bis 300 g/m²·d, bei einer einseitigen Beaufschlagung der Hülle mit Luft, die eine
25 Temperatur von 23 °C und eine relative Luftfeuchte von 85 % aufweist.

Die erfindungsgemäße Hülle ist bevorzugt biaxial verstrekt und thermofixiert. Die Thermofixierung wird dabei vorteilhaft so durchgeführt, daß ein Restschrumpf verbleibt. Er bewirkt, daß die Hülle fest und faltenfrei am Füllgut anliegt, und zwar auch dann, wenn die Wurst gebrüht oder gekocht und anschließend wieder abgekühlt wurde. Der Restschrumpf beträgt in der Regel weniger als 20 % in Längs- und Querrichtung. Dabei wurde an einer Probe die Änderung in Länge und Breite nach 20 min Erwärmen in einem Wasserbad von 80 °C bestimmt.
30

- 10 -

Geeignete rauch- und wasserdampfdurchlässige Hüllen, jedoch ohne Flüssigrauchimprägnierung, sowie Verfahren zu deren Herstellung sind den älteren, jedoch nicht vorveröffentlichten Anmeldungen DE 103 02 960 und DE 103 20 327 offenbart.

5

Die Imprägnierungslösung wird fein auf der Hüllenoberfläche verteilt, so daß sie zu einem wesentlichen Teil in die Hülle eindiffundiert und beim Lagern oder Reifen gleichmäßig an das in der Hülle befindliche Nahrungsmittel abgegeben werden kann. Die Imprägnierung erfolgt zweckmäßig durch Aufsprühen der

10

Imprägnierungslösung während des Raffens der Hülle mit Hilfe eines Sprühdorns.

Die Lösung ist allgemein eine wäßrige Lösung, sie enthält zweckmäßig jedoch noch Substanzen, die die Oberflächenspannung herabsetzen und so einen besonders gleichmäßigen Verlauf der aufgesprühten Lösung bewirken. Geeignet dafür sind beispielsweise Polyole, wie Ethylenglykol oder Propan-1,2-diol. Sie

15

vermindern gleichzeitig die Wasseraktivität (d.h. den a_w -Wert) und wirken so gleichzeitig bakterizid oder zumindest bakteriostatisch und fungizid. Eine baktericide und fungicide Wirkung kann auch durch *para*-Hydroxy-benzoesäure-(C₁ - C₆)alkylester und deren Salze erzielt werden. Besonders zu nennen sind hier *para*-Hydroxy-benzoesäuremethylester-Na-salz und *para*-Hydroxy-benzoe-

20

säurepropylester-Na-salz sowie Gemische davon. Der Anteil an *para*-Hydroxy-benzoesäurealkylester(n) und/oder deren Salzen beträgt allgemein etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-% bevorzugt 0,8 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zum Imprägnieren eingesetzten Flüssigrauchlösung.

25

Der Flüssigrauch selbst kann ein saurer (insbesondere ein natürlicher), ein neutraler oder ein alkalisch gestellter Flüssigrauch sein. Gegebenenfalls sind ihm Teerbestandteile entzogen. Ein saurer Flüssigrauch ist allgemein bevorzugt, da er ein besonders intensives und typisches Räucheraroma und einen unverfälschten Räuchergeschmack bewirkt. Gegebenenfalls enthält der Flüssigrauch

30

weitere Zusätze, insbesondere viskositätserhöhende Stoffe (wie Carboxymethylcellulose, CMC) und/oder Stoffe, die die Bräthaftung beeinflussen (wie Lecithin, Alginat oder Silikonöle).

- 11 -

Eine besonders geeignete Lösung besteht aus handelsüblichen Rauchkondensaten, z.B. aus 10 bis 80 Gew.-% ®Enviro 24 (von Red Arrow, Wisconsin, USA), 10 bis 30 Gew.-% 1,2 Propandiol und 0 bis 80 Gew.-% Wasser. Sie wird als Sprühlösung über die Innendornbesprühung einer Raffmaschine aufgebracht.

5 Die Lösung dient gleichzeitig zum Vorwässern der Hülle und zum Übertrag des Raucharomas. Danach ist die Hülle ohne Lagerzeit/Wartezeit direkt nach dem Auftrag an der Raffmaschine einsatzfähig.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch eine erfindungsgemäße Hülle, die in geraffter Form vorliegt, d.h. als sogenannte Raffraupe. Für

10 Transport oder Lagerung wird die Raffraupe zweckmäßig mit einer wasserdampfdichten Schutzhülle umgeben. In einer besonderen Ausführungsform wird die Hülle verkranzt, bevor sie mit der Flüssigrauch-Lösung imprägniert wird. Mit einem solchen Kranzdarm lassen sich beispielsweise ringförmige Würste herstellen.

15 Wurstketten oder die vereinzelten Würste können zur Abtrocknung und Reifung direkt in einem Auffangbehältnis abgelegt werden. Die erfindungsgemäße Hülle bietet also den besonderen Vorteil, daß Räucherfarbe und -aroma auch dann gleichmäßig übertragen werden, wenn die Würste nicht aufgehängt sind, sondern 20 auf einer Unterlage liegen. Das Aufhängen der Würste bzw. Wurstketten bedeutet einen zusätzlichen Arbeitsschritt, der nur per Hand bewerkstelligt werden kann. Die Wursthersteller sind daher bemüht, diesen Verfahrensschritt zu vermeiden.

25 Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung eines geräucherten Nahrungsmittels in einer wasserdampf- und rauchdurchlässigen, schlauchförmigen Hülle. Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- Bereitstellen einer füllfertigen schlauchförmigen Hülle,
- 30 – Füllen der Hülle mit einem Nahrungsmittel, bevorzugt mit Wurstbrät, insbesondere mit Rohwurstbrät,

- 12 -

- Verschließen der Hülle, beispielsweise mit einem Metall- oder Kunststoff-Clip oder durch Garnabbindung und
- Lagern der gefüllten Hülle.

5 Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine auf der Innenseite mit Flüssigrauch imprägnierte Hülle gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird. Dadurch kann das Nahrungsmittel in vorteilhafter Weise in der Hülle abtrocknen und reifen. Räucherfarbe, -aroma und -geschmack werden gleichzeitig auf das Nahrungsmittel übertragen.

10

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist keine Räucherung in einer Räucher-
kammer oder eine zusätzliche Behandlung mit Kalt-, Warm- oder Heißrauch
erforderlich. Falls gewünscht, ist das jedoch prinzipiell möglich.

15

Mit der erfindungsgemäßen Hülle können nicht nur geräucherte Würste, sondern
auch geräucherter Käse hergestellt werden.

20

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung. Prozente sind
darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem
Zusammenhang ersichtlich. „Gt“ steht für „Gewichtsteil(e)“. Die Bestimmung des
Farbeindrucks erfolgte durch farbmétrische Messungen unter Zugrundelegung
des CIE-L*, a*, b*-Farbraums. Die Helligkeits- und Farbwerte L*, a* und b*
wurden wie folgt bestimmt:

25

Meßgerät: ChromaMeter CR 400 der Firma Minolta Co., Ltd., Japan
Prinzip: Farbraum nach CIE (Commission Internationale d'Eclairage)
Normierung: DIN 5033, Teil 3
Beleuchtung: D65 (Normallicht C mit UV-Anteil, dem Tageslicht ent-
sprechend)
30 Meßprinzip: spektral
Meßgeometrie: 10 ° zur Hauptreflexionsachse (= „Normbeobachter“)

- 13 -

Der Begriff „Wasseraktivität“ (= a_w -Wert) entspricht anderen Bezeichnungen, wie Gleichgewichtsfeuchtigkeit, Wasserpotential usw. und wird als Verhältnis des vorliegenden Wasserdampfdrucks in einem Substrat (z.B. Fleisch) zum maximal möglichen Wasserdampfdruck bei der gleichen Temperatur ausgedrückt. Steht ein Substrat im hygroskopischen Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, kann die Wasseraktivität auf die relative Luftfeuchte bezogen werden, wobei die Wasseraktivität 1/100 des Werts der relativen Luftfeuchte beträgt. Der a_w -Wert wurde in den nachfolgenden Beispielen durch einen mechanischen a_w -Wert-Messer der Lufft GmbH, Fellbach-Schmieden) bestimmt.

5

10

pH-Werte wurden ermittelt mit einem Meßgerät WTW 537 und einer Elektrode ®Sentix Sp (Einstich pH-Meßkette für Messung von Fleisch, Obst, Käse usw.) der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH & Co. KG, D-82362 Weilheim.

15

Beispiel 1 (durchlässige Hülle)

Eine einschichtige, rauch- und wasserdampfdurchlässige, schlauchförmige Polymerhülle wurde mit Hilfe eines Einschnecken-Extruders und einer Ringdüse hergestellt aus einem Gemisch aus

20

68 % Polyamid 6/12 (Verhältnis 80 : 20 Gt) mit einem Schmelzvolumenindex (MVI) von 50 ml/10 min (gemessen bei 275 °C unter 5 kg Last); ®Grilon CR9 HV der Ems-Chemie AG, Schweiz,

30 % eines Compounds aus 20 Gt Polyethylenglykol mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 300 (®Genapol PEG 300), 10 Gt Glycerin und

25

3 Gt Wasser und

2 % eines Masterbatchs aus Calciumcarbonat und PA 6 (Gewichtsverhältnis 50 : 50 Gt; HT-MAB-PA9098 der Fa. Treffert).

Die Hülle wurde biaxial verstreckt und thermofixiert, wie in der DE 103 02 960,

30

beschrieben. Die Hülle hatte danach eine Wandstärke von 25 µm.

- 14 -

Sie wurde dann auf einer Raffmaschine gerafft, wobei über den Raffdorn eine Lösung aus

30 % Wasser,

- 5 10 % 1,2 Propandiol und
 60 % Flüssigrauch

aufgesprüht wurde. Die Besprühungsmenge wurde mit einem Rotameter auf 15 l/h eingestellt. Die Gewichtszunahme der Hülle betrug dabei etwa 25%. Die 10 Hülle wurde unmittelbar danach mit Teewurstbrät, d.h. einem Rohwurstbrät, gefüllt. Bereits beim Füllprozeß wurden die Würste vereinzelt und direkt in einem Auffangbehältnis abgelegt. Nach einer Wartezeit von 48 Stunden unter kontrolliertem Klima von 85 bis 90 % r.F. und 22°C sank der pH-Wert des Wurstbräts von 5,8 auf 4,8 ab, die Wurst rötete um und der a_w -Wert sank von 0,98 auf 0,93. 15 Die Wurst hatte sich in ihrer Konsistenz gefestigt. Die Wurstmasse war nach einer Reifezeit von 72 h gleichmäßig mit einer Rauchfarbe eingefärbt, das Raucharoma deutlich wahrnehmbar.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel: wasserdampfundurchlässige Hülle)

20 Eine einschichtige, für Rauch und Wasserdampf undurchlässige, schlauchförmige, biaxial verstreckte und thermofixierte Nahrungsmittelhülle, hergestellt aus einem Gemisch aus 79,6 % PA 6, 10 % Copolyamid PA 6I/6T, 10 % Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer und 0,4 % Glimmer (wie im Beispiel 1 der EP 0 550 833 beschrieben), wurde zu einer Raupe gerafft. Die nicht weiter vorgewässerte Polymerhülle wurde wie in Beispiel 1 beschrieben mit Flüssigrauch imprägniert, wobei sie etwa 7% an Gewicht zunahm. Sie wurde dann wie beschrieben mit Teewurstbrät gefüllt. Nach einer Wartezeit von 48 h sank der pH Wert des Bräts von 5,8 auf 4,0, die Wurst rötete um, der a_w -Wert blieb stabil bei 0,98. Die Wurst konnte jedoch nicht ausreichend abtrocknen und reifen, so daß 25 die Wurst nicht die gewünschte Konsistenz aufwies. Außerdem war der Farübertrag sehr viel geringer, erkennbar an dem höheren L*-Wert.
30

- 15 -

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel: Kalträucherung)

Eine Hülle gemäß Beispiel 1 wurde nur mit Wasser (d.h. nicht mit Flüssigrauch) besprüht und nahm dabei um ca. 25 % an Gewicht zu. Sie wurde mit Tee-
wurstmasse befüllt und anschließend hängend einem Kaltrauchverfahren unter-
zogen, danach 48 h lang gelagert und noch etwa 18 h lang geräuchert. Der pH-
Wert der Wurst von sank von 5,8 auf 4,5 ab. Die Wurst rötete um, und der a_w -
Wert sank von 0,98 auf 0,92. Die Wurst hatte sich in ihrer Konsistenz gefestigt.

5

Rauchfarbe an der Wurstoberfläche wurde im Vergleich zum Kern der Wurst
durch L*, a*, b*-Messung bestimmt. Säuregehalt und Rauchintensität im
Vergleich mit einer herkömmlich hergestellten Wurst wurden sensorisch bewertet.

10

Das Ergebnis der Prüfungen ist in folgender Tabelle dargestellt:

15

Bei- spiel	L*-Wert		a*-Wert		b*-Wert		Geschmack
	Ober- fläche	Kern	Ober- fläche	Kern	Ober- fläche	Kern	
1	50,3	65,7	21,5	13,1	32,5	17,5	sehr gut, typi- scher Räucher- geschmack
2	62,6	66	14,2	12,6	21,2	15,8	unbefriedigend
3	52,5	66,2	20,4	14,3	36,8	17,1	typischer Räucher- geschmack

20

-.-.-

Patentansprüche

1. Rauch- und wasserdampfdurchlässige Nahrungsmittelhülle aus einem Gemisch auf Basis von Polyamid oder Copolyamid, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der dem Nahrungsmittel zugewandten Seite mit Flüssigrauch imprägniert ist.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie schlachtförmig ist, bevorzugt nahtlos.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Gemisch besteht, das a) mindestens ein aliphatisches Polyamid und/oder aliphatisches Copolyamid sowie b) mindestens ein thermoplastifizierbares, anderes Polymer oder Copolymer umfaßt.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid oder Copolyamid Polycaprolactam (PA 6), Polyhexamethylenadipamid (PA 6,6), ein Polyblend oder statistisches Copolyamid aus PA 6 und PA 66 (PA 6/6,6), PA 11, PA 12, Polytetramethylenadipamid (PA 4,6), PA 6,10, ein Copolyamid aus ϵ -Caprolactam und ω -Laurinlactam (PA 6,12), ein Copolyamid aus PA 6 oder ein PA 12 (PA 6/12) ist.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid oder Copolyamid darin eine zusammenhängende (kohärente) Phase bildet.
6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente a) jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, beträgt.
7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastifizierbare weitere Polymer oder Copolymer hydrophil ist, bevorzugt ein heterofunktionelles Polyamid, besonders bevorzugt ein Polyetheramid, Polyesteramid, Polyetherester-

- amid oder Polyamidurethan, ein α -Olefin/Vinylacetat-Copolymer, ein partiell oder vollständig verseiftes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, ein partiell oder vollständig verseiftes Polyvinylacetat, ein Polyesterurethan, ein Polyetherurethan, ein Polyester-etherurethan, ein Polyalkylen glykol, ein Polyvinylpyrrolidon oder ein Copolymer mit Vinylpyrrolidon-Einheiten und Einheiten von anderen α,β -olefinisch ungesättigten Monomeren, ein (Co)Polymer mit N-Vinyl-alkylamid-Einheiten oder ein (Co)Polymer mit Einheiten von α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder α,β -ungesättigten Carbonsäureamiden, insbesondere mit Einheiten von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylamid.
8. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) ein wasserlösliches, organisches Polymer ist, das unter der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf quillt.
9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente b) jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, beträgt.
10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch zusätzlich mindestens einen organischen oder anorganischen Füllstoff enthält.
11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff aus Quarzpulver, Titandioxid, Talkum, Glimmer und anderen Alumosilikaten, Glasstapelfasern und andere Mineralfasern und/oder Mikroglaskugeln besteht.
12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Füllstoff ein Polysaccharid, bevorzugt Stärke, Cellulose, Exo-Polysaccharide und/oder ein Polysaccharid-Derivat, bevorzugt vernetzte Stärke, Stärkeester, Cellulose-ester oder -ether oder Carboxy-alkylcelluloseether ist.
13. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß

der Anteil des Füllstoffs jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches nicht mehr als 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, beträgt.

- 5 14. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) - bestimmt gemäß DIN 53 122 - bei einer einseitigen Beaufschlagung der Hülle mit Luft von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 85 % mindestens 30 g/m²·d, bevorzugt 60 bis 500 g/m²·d, besonders bevorzugt 80 bis 300 g/m²·d, beträgt.
- 10
15. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist.
- 15 16. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie biaxial verstreckt und thermofixiert ist.
- 20
17. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigrauch ein saurer, bevorzugt ein natürlicher, ein neutraler oder ein alkalisch gestellter Flüssigrauch ist.
18. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie in geraffter Form vorliegt.
- 25 19. Verfahren zur Herstellung eines geräucherten Nahrungsmittels in einer wasserdampf- und rauchdurchlässigen, schlauchförmigen Hülle mit den Schritten
- 30
- Bereitstellen einer füllfertigen, schlauchförmigen Hülle auf Basis von Polyamid,
 - Füllen der Hülle mit einem Nahrungsmittel, bevorzugt mit Wurstbrät, insbesondere mit Rohwurstbrät,
 - Verschließen der Hülle und
 - Lagern der gefüllten Hülle,
- 35
- dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle auf Basis von Polyamid eine Hülle

gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 ist.

20. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für geräucherte Wurstwaren oder Räucherkäse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/08 B65D81/34 A23L1/015 A23L1/232 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B65D A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 473 091 A (VISKASE CORP) 4 March 1992 (1992-03-04) claims 1,8,13,17,19 -----	1,3,4,7
X	US 4 442 868 A (KEARBY RONALD S ET AL) 17 April 1984 (1984-04-17) claims 1,12 -----	1,3,4
X	EP 1 125 504 A (KALLE NALO GMBH & CO KG) 22 August 2001 (2001-08-22) claims 1,12 paragraph '0018! -----	1
A	US 2003/059502 A1 (WARKENTIN KAI ET AL) 27 March 2003 (2003-03-27) claim 1 ----- -/-	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2004

Date of mailing of the international search report

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007408

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/36798 A (BEEKMAN DIRK D ; GRACE W R & CO (US); RAMESH RAM K (US); BECKWITH SCOT) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application claims 1,11 example 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007408

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0473091	A	04-03-1992		AT 132075 T AU 636054 B2 AU 8274791 A CA 2049271 A1 DE 69115798 D1 DE 69115798 T2 DK 473091 T3 EP 0473091 A2 ES 2081404 T3 FI 914032 A JP 2687191 B2 JP 7003045 A NO 913365 A , B, NZ 239484 A PT 98789 A , B US 5382391 A US 5374457 A US 5288532 A ZA 9106595 A	15-01-1996 08-04-1993 05-03-1992 01-03-1992 08-02-1996 23-05-1996 22-04-1996 04-03-1992 01-03-1996 29-02-1992 08-12-1997 06-01-1995 02-03-1992 27-09-1993 29-10-1993 17-01-1995 20-12-1994 22-02-1994 27-05-1992
US 4442868	A	17-04-1984		US 4446167 A AT 19184 T AU 545002 B2 AU 1585583 A CA 1186553 A1 DE 3363055 D1 DK 314683 A , B, EP 0100858 A1 ES 8600872 A1 FI 832127 A NO 832482 A JP 1634295 C JP 2059689 B JP 62248445 A JP 1458133 C JP 59091860 A JP 63003575 B ZA 8304441 A	01-05-1984 15-05-1986 27-06-1985 12-01-1984 07-05-1985 22-05-1986 09-01-1984 22-02-1984 16-02-1986 08-02-1984 09-01-1984 20-01-1992 13-12-1990 29-10-1987 09-09-1988 26-05-1984 25-01-1988 28-03-1984
EP 1125504	A	22-08-2001		EP 1125504 A1 US 2002004088 A1	22-08-2001 10-01-2002
US 2003059502	A1	27-03-2003	DE	10124581 A1	28-11-2002
WO 9736798	A	09-10-1997	WO	9736798 A1 WO 9736799 A1	09-10-1997 09-10-1997

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 B32B27/08 B65D81/34 A23L1/015 A23L1/232 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B32B B65D A23L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 473 091 A (VISKASE CORP) 4. März 1992 (1992-03-04) Ansprüche 1,8,13,17,19 -----	1,3,4,7
X	US 4 442 868 A (KEARBY RONALD S ET AL) 17. April 1984 (1984-04-17) Ansprüche 1,12 -----	1,3,4
X	EP 1 125 504 A (KALLE NALO GMBH & CO KG) 22. August 2001 (2001-08-22) Ansprüche 1,12 Absatz '0018! -----	1
A	US 2003/059502 A1 (WARKENTIN KAI ET AL) 27. März 2003 (2003-03-27) Anspruch 1 ----- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

21. Oktober 2004

28/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/36798 A (BEEKMAN DIRK D ; GRACE W R & CO (US); RAMESH RAM K (US); BECKWITH SCOT) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11 Beispiel 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007408

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0473091	A	04-03-1992	AT AU AU CA DE DE DK EP ES FI JP JP NO NZ PT US US US ZA	132075 T 636054 B2 8274791 A 2049271 A1 69115798 D1 69115798 T2 473091 T3 0473091 A2 2081404 T3 914032 A 2687191 B2 7003045 A 913365 A ,B, 239484 A 98789 A ,B 5382391 A 5374457 A 5288532 A 9106595 A		15-01-1996 08-04-1993 05-03-1992 01-03-1992 08-02-1996 23-05-1996 22-04-1996 04-03-1992 01-03-1996 29-02-1992 08-12-1997 06-01-1995 02-03-1992 27-09-1993 29-10-1993 17-01-1995 20-12-1994 22-02-1994 27-05-1992
US 4442868	A	17-04-1984	US AT AU AU CA DE DK EP ES FI NO JP JP JP JP JP JP JP ZA	4446167 A 19184 T 545002 B2 1585583 A 1186553 A1 3363055 D1 314683 A ,B, 0100858 A1 8600872 A1 832127 A 832482 A 1634295 C 2059689 B 62248445 A 1458133 C 59091860 A 63003575 B 8304441 A		01-05-1984 15-05-1986 27-06-1985 12-01-1984 07-05-1985 22-05-1986 09-01-1984 22-02-1984 16-02-1986 08-02-1984 09-01-1984 20-01-1992 13-12-1990 29-10-1987 09-09-1988 26-05-1984 25-01-1988 28-03-1984
EP 1125504	A	22-08-2001	EP US	1125504 A1 2002004088 A1		22-08-2001 10-01-2002
US 2003059502	A1	27-03-2003	DE	10124581 A1		28-11-2002
WO 9736798	A	09-10-1997	WO WO	9736798 A1 9736799 A1		09-10-1997 09-10-1997